

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **62-070295**  
(43)Date of publication of application : **31.03.1987**

---

(51)Int.CI. **C30B 29/04**  
**C30B 25/02**

---

(21)Application number : **60-211849** (71)Applicant : **SUMITOMO ELECTRIC IND LTD**  
(22)Date of filing : **24.09.1985** (72)Inventor : **FUJIMORI NAOHARU**  
**IMAI TAKAHIRO**  
**DOI AKIRA**

---

## **(54) PRODUCTION OF N-TYPE SEMICONDUCTIVE DIAMOND FILM**

### **(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To enable the production of a diamond film exhibiting N-type semiconductor characteristics, by carrying out the thermal decomposition or plasma decomposition of a dopant gas containing P, As and/or Sb and a reaction gas containing a hydrocarbon and hydrogen at a specific ratio thereby depositing the film on a substrate.

**CONSTITUTION:** A diamond film is synthesized in vapor phase from a mixed gas of hydrocarbon and hydrogen containing P, As and/or Sb as a dopant by the following procedure. A hydrocarbon gas such as CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, etc., and H<sub>2</sub> gas are mixed to a dopant-containing gas such as PH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub>, etc., capable of easily releasing an impurity such as P, As, Sb, etc., by decomposition. The molar ratio of C to H<sub>2</sub> in the mixed gas is adjusted to 0.001W0.02 and the molar ratio of the dopant element such as P, As, Sb, etc., to C is adjusted to 0.0001W0.002. The hydrocarbon in the mixed gas is thermally decomposed by plasma CVD process or CVD process to obtain a diamond thin film having N-type semiconductor characteristic and usable effectively for electronic device.

---

### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑪ 公開特許公報 (A)

昭62-70295

⑥Int.Cl.<sup>4</sup>  
C 30 B 29/04  
25/02

識別記号

府内整理番号  
8518-4G  
8518-4G

⑪公開 昭和62年(1987)3月31日

審査請求 有 発明の数 1 (全3頁)

⑩発明の名称 n型半導体ダイヤモンド膜の製造法

⑪特 願 昭60-211849

⑪出 願 昭60(1985)9月24日

⑫発明者 藤森直治 伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

⑫発明者 今井貴浩 伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

⑫発明者 土居陽 伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

⑪出願人 住友電気工業株式会社

⑪代理 人 弁理士 上代哲司 大阪市東区北浜5丁目15番地

## 明細書

性を示すダイヤモンド膜の製造法に関する。

## 〔従来技術の背景〕

炭素 (C) は周期律表で Nb 族に属しており、同族の Si と同様に半導体材料として使用できる可能性があると考えられている。しかしながらグラファイトでは導電性が高く半導体としては用いることはできない。これに対しダイヤモンドは絶縁性であるので不純物添加等の方法によって半導体としての使用が理論的には考えられる。

天然に産する大部分のダイヤモンドは電気的に  $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$  以上の絶縁体であるが、ごく一部に  $10^7 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  と低い抵抗値のものがあり II 型と呼ばれている。そしてこの II 型はその詳しい調査によって P 型半導体であることが明らかになっており、超高压高温合成によって人工的に製造することができるものである。しかしながら n 型半導体のダイヤモンドは天然に存在しないばかりでなく超高压合成でも製造例は現在のところない。

ダイヤモンド半導体素子の作製の為には P, n 両型の半導体が不可欠であり、これを可能にする

## 1. 発明の名称

n型半導体ダイヤモンド膜の製造法

## 2. 特許請求の範囲

(1) ドーパント元素を含むガス、炭化水素ガス及び水素から成る反応ガスを熱分解、もしくはプラズマ分解して基板上に蒸着することを特徴とする n 型半導体ダイヤモンド膜の製造法。

(2) 該ドーパント元素が P, A, もしくは Sb からなる群から選ばれた 1 種以上であることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載の n 型半導体ダイヤモンド膜の製造法。

(3) 該反応ガス中の炭素原子と水素分子のモル比が 0.001 ~ 0.02 であり、ドーパント原子と炭素原子とのモル比が 0.0001 ~ 0.002 であることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載の n 型半導体ダイヤモンド膜の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は電子機器等に利用される n 型半導体特

為に、イオン注入法によってn型半導体の作製が試みられてきた。その結果、Sb, Ar, C等のイオン注入層とB注入層との接合が整流作用に近いV-I特性を持つことが報告されている。しかしn型半導体の確認までは至っていない。

(発明の開示)

本発明は、上述の課題を解決する為に薄膜法を用いたn型半導体層の製造法を提供するものである。

本発明の特徴は、炭化水素と水素との混合ガスからダイヤモンド膜の気相合成時にP, As等の不純物(ドーバンド)を分解放出し易いガスを導入することにある。このような気相合成に不純物を入れると高圧合成に比べてはるかに均一に含有されると共にイオン注入法に比べて無理のない位置に不純物原子が入り込み、ドーバントとしての効果を出し易いと考えた。本発明はこの考えにより実現したもので従来の高圧合成法やイオン注入法によって合成されなかったn型半導体を合成することに成功した。

又薄膜形成法としてはプラズマCVD, CVDのいずれにおいても可能である。ガスの励起手段としては高周波、マイクロ波、電子線、レーザー等いずれの手段でも効果に変わりはなく、磁場により励起をさらに強くすることも本発明の範囲である。

次に実施例によって詳しく説明をする

実施例1

公知プラズマCVD(マイクロ波で2.45GHzを用いてプラズマを点火する。)法にて、CH<sub>4</sub>:0.5%, PH<sub>3</sub>:0.05%残H<sub>2</sub>からなる反応ガスよりダイヤモンド単結晶基板上の(111)面に0.5μmの厚さのダイヤモンド膜を形成した。この膜の電気抵抗は1×10<sup>3</sup>Ωcmと計測され、ホール効果を測定した結果n型半導体であることを確認した。

実施例2

実施例1と同じ方法にて第1表に示す組成の反応ガスより、各0.3μmのダイヤモンド膜を作成して電気抵抗と電子の移動度を測定した。その結果を表に示す。

本発明を実施するには薄膜ダイヤの合成手法を利用する必要があるが、炭素が残留せず結晶質の良い膜の形成には、プラズマCVDもしくはCVD法が望ましい。

この場合の反応ガスは炭化水素のCとH<sub>2</sub>とのモル比が0.001以上0.02以下が適当である。0.001以下では膜の成長速度は極めて遅く経済的でなく、又0.02以上では膜の結晶性が悪く半導体層として十分な性能を付加することができない。

又、ドーバント元素としてはP, As, Sbが通常のSiをn型にする場合と同じ効果があった。

ドーバント元素とCとのモル比は0.0001以上0.002とすべきである。0.0001以下では半導体として十分な導電率を出せない。又0.002以上では膜中に亜が生じ、欠陥の多い膜となり半導体素子への適用が困難になる。

このようにして作製した膜はダイヤモンド単結晶上に形成されればエピタキシャル成長して単結晶膜が得られるため半導体素子としての利用が可能となる。

第1表

試料	C/H <sub>2</sub> (%)	P/C(%)	電気抵抗(Ωcm)	キャリヤ移動度(cm <sup>2</sup> /V.sec)
1	0.01	0.05	8×10 <sup>2</sup>	480
2	0.05	0.05	8×10 <sup>2</sup>	640
3	0.1	0.05	9×10 <sup>2</sup>	500
4	0.5	0.05	1×10 <sup>3</sup>	310
5	1	0.05	1.2×10 <sup>3</sup>	150
6	2	0.05	1.2×10 <sup>3</sup>	12
7	5	0.05	2×10 <sup>2</sup>	5
8	0.5	0.005	1×10 <sup>3</sup>	490
9	0.5	0.01	7×10 <sup>2</sup>	450
10	0.5	0.1	8×10 <sup>2</sup>	300
11	0.5	0.2	6×10 <sup>2</sup>	270
12	0.5	0.5	4×10 <sup>2</sup>	110

## 実施例 3

公知 CVD (約2100°Cに加熱したタンゲステンフィラメントにより熱分解) により、 $C/H_2 = 0.005$ ,  $As/C = 0.001$  となるように  $C_2H_6$ ,  $AsH_3$ ,  $H_2$  ガスを混合し、 $0.3\mu m$  の膜を人工ダイヤモンド上に形成して電気抵抗値とホール効果を測定したところ、抵抗が  $1.5 \times 10^2 \Omega \cdot m$  で n 型と同定され、電子の移動度は  $720 \text{cm}^2/v \cdot sec$  であった。

代理人 弁理士 上代哲司 

## 手 続 補 正 書

昭和 61 年 6 月 6 日



特許庁長官 宇賀道郎 殿

## 1. 事件の表示

昭和 60 年 特許願 第 211849 号

## 2. 発明の名称

n 型半導体ダイヤモンド膜の製造法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪市東区北浜5丁目15番地

名 称 (213) 住友電気工業株式会社

社 長 川上哲郎

## 4. 代理人

住 所 大阪市此花区島屋1丁目1番3号

住友電気工業株式会社内

(電話 06-461-1031)

氏 名 (7881) 弁理士 上代哲司

## 5. 補正命令の日付

自 発 補 正



## 6. 補正の対象

明細書中、発明の詳細な説明の欄。

## 7. 補正の内容

(1) 明細書中、第5頁第11行目「 $PH_3: 0.05\%$ 」を  
「 $PH_3: 0.00025\%$ 」に補正する。